

Claim

1. A aqueous ink composition for inkjet recording characterized by containing ultrafine-grain emulsion with an average particle diameter of 50 to 300 angstrom..

Page 3, upper left column, line 8 to page 4, lower right column of the description

[EXAMPLE]

The present invention is described in detail in the following embodiments, but it is to be understood that the invention is not intended to be limited to those embodiments.

Compositions of monomer constituting ultrafine-grain emulsion according to the present invention which are used in the following embodiments, as well as their average particle diameters are summarized in table 1 that follows:

Table 1

SUPERFINE-GRAIN EMULSION NO.	CONSTITUTIVE MONOMER COMPOSITION (weight ratio)	AVERAGE PARTICLE DIAMETER (Å)
No. 1	i-BMA/MMA/AA=50/40/10	100
No. 2	2-EMA/MMA/MAA=45/45/10	200
No. 3	St/BA/AA=40/48/12	150

Note)

i-BMA: isobutyl methacrylate

MMA: methyl methacrylate

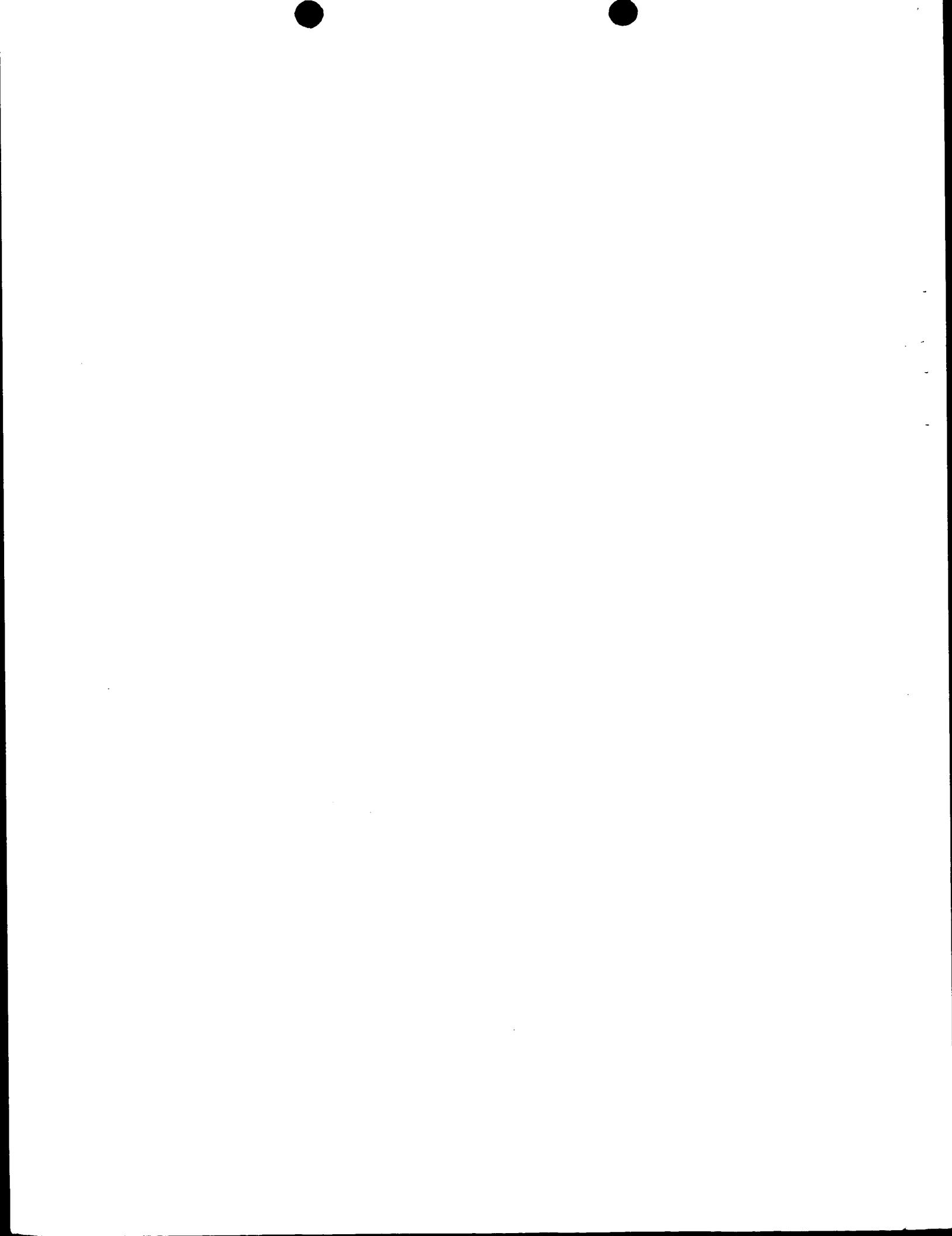
2-EHA: 2-ethylhexyl acrylate

St: styrene

BA: butyl acrylate

AA: acrylic acid

MAA: methacrylic acid



Each of Nos. 1 - 3 is prepared by the phase inversion process, and triethylamine is used as a neutralizing agent.

**Example 1**

C.I. direct black 19	2 wt%
Glycerin	5
Ethylene glycol	15
Ultrafine-grain emulsion No. 1	10
Water	remainder
Total	100

The above composition was heated, mixed, and stirred until well dissolved, and then filtrated with a filter of  $1\mu$ , so that ink is prepared. The above amount of the emulsion was that of its solid part.

Using gained ink, printing was conducted with a commercially available inkjet printer, and the following evaluation was made. Printing forms used for evaluation are a PPC form with a sizing degree of 17 seconds and stock form paper with a sizing degree of 16 seconds

The result is shown in table 2.

**(1) Drying speed**

By rubbing a printed part with a finger five minutes after printing, presence of an ink displacement was checked.

Evaluation criteria    O : No displacement is recognized on both of the forms.

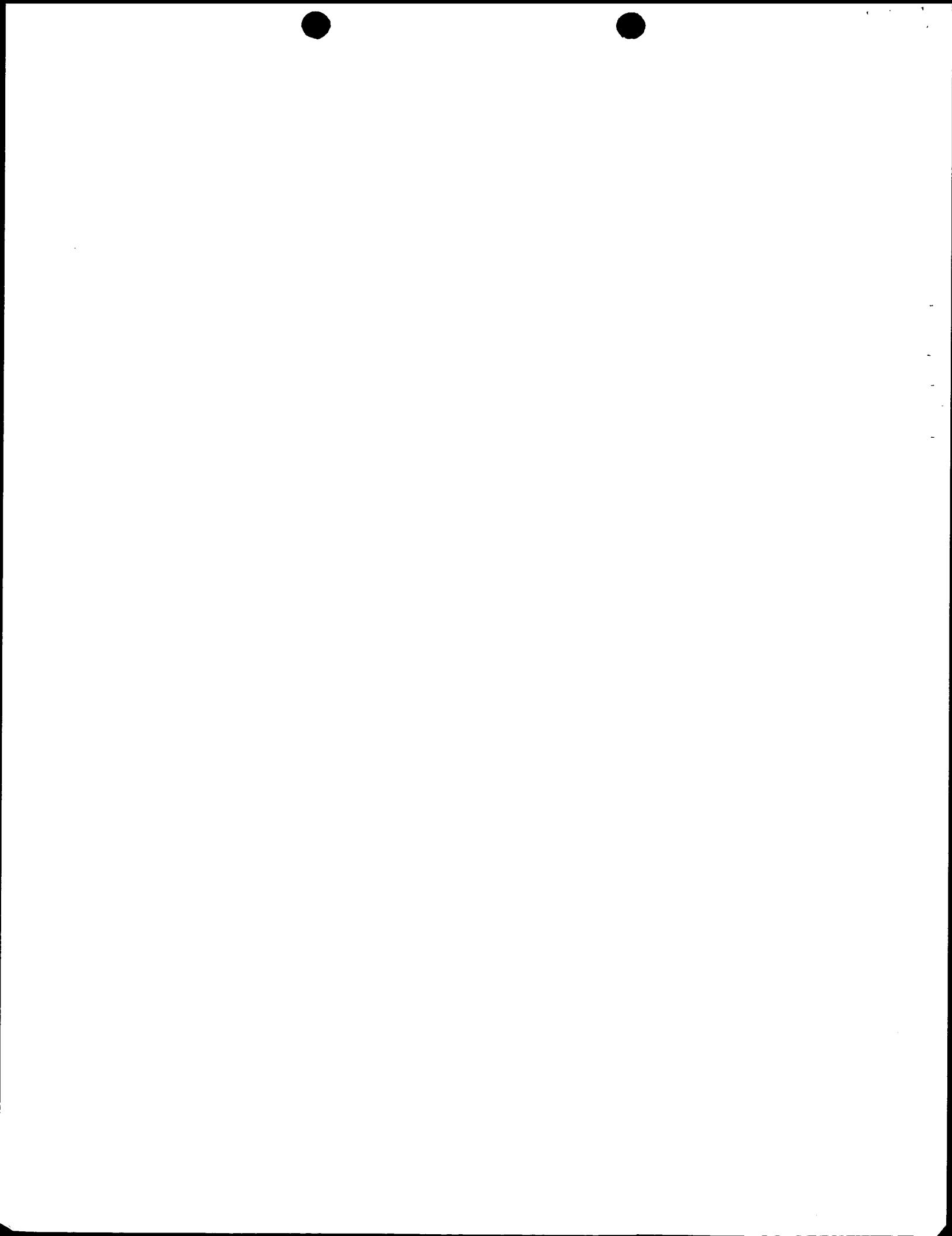
                          X : A displacement, slight as it may be, is recognized on either form.

**(2) Clarity or sharpness**

After printing, image blur and density variation were eye-checked for evaluation.

Evaluation criteria    O : Neither blur nor density variation is recognized on both of the forms.

                          X : Blur or density variation, slight as it may be, is recognized on either form.



### (3) Ink jetting stability

After filling a printer cartridge with ink and then, having left it for three months as it was, re-printing was tried to check to see if it could print satisfactorily.

Evaluation criteria O : Printing can be carried out perfectly.

X : A nozzle clog is observed, disabling printing.

### Examples 2 through 5 and Comparative Examples 1 through 5

As is the case with Example 1, the following ink compositions were prepared and evaluated in the same manner.

The result is shown in table 2.

#### (Example 2)

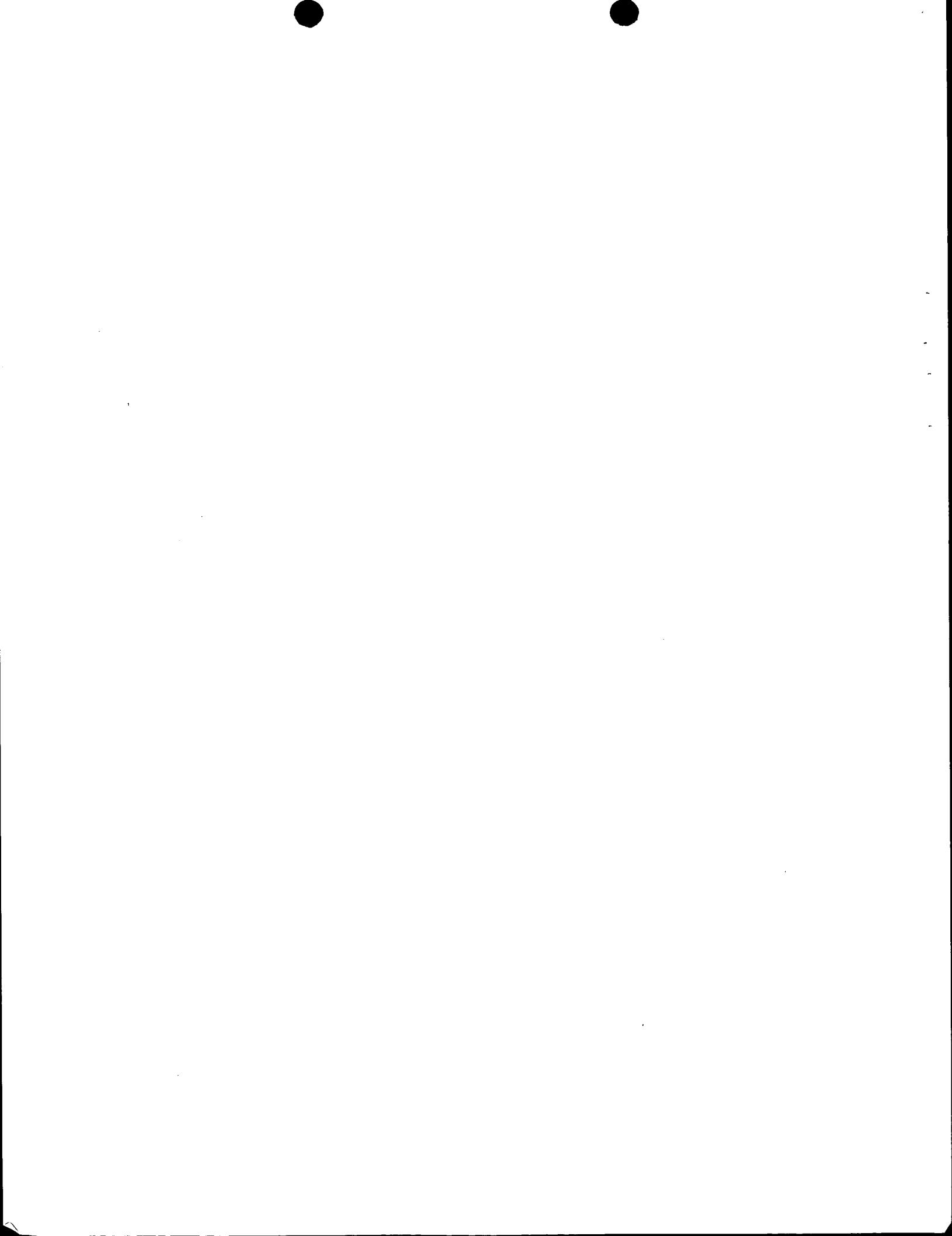
C.I. direct black 19	2 wt%
Glycerin	5
Ethylene glycol	15
Ultrafine-grain emulsion No. 2	10
Water	remainder
Total	100

#### (Example 3)

C.I. direct black 19	2 wt%
Glycerin	5
Ethylene glycol	15
Ultrafine-grain emulsion No. 3	10
Water	remainder
Total	100

#### (Example 4)

C.I. hood black 2	2 wt%
Glycerin	5
Ethylene glycol	15
Ultrafine-grain emulsion No. 1	10
Water	remainder
Total	100



(Example 5)

C.I. acid red 92	2 wt%
Glycerin	5
Ethylene glycol	15
Ultrafine-grain emulsion No. 1	10
Water	remainder
Total	100

(Comparative Example 1)

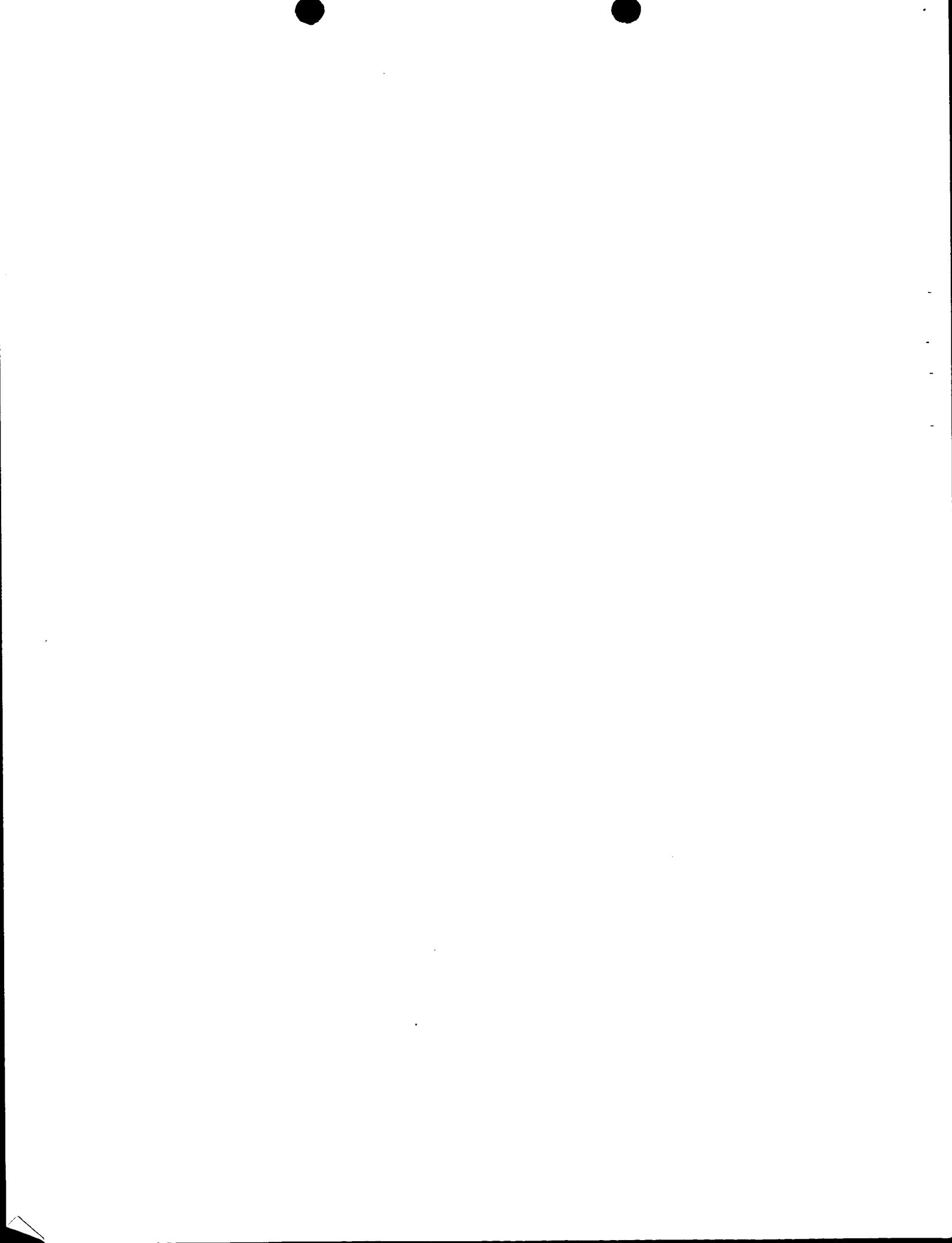
C.I. direct black 19	2 wt%
Glycerin	5
Ethylene glycol	25
Water	remainder
Total	100

(Comparative Example 2)

C.I. direct black 19	2 wt%
Glycerin	10
Ethylene glycol	20
Water	remainder
Total	100

(Comparative Example 3)

C.I. direct black 19	2 wt%
Glycerin	5
Ethylene glycol	15
N-methyl-2-pyrrolidone	10
Water	remainder
Total	100



(Comparative Example 4)

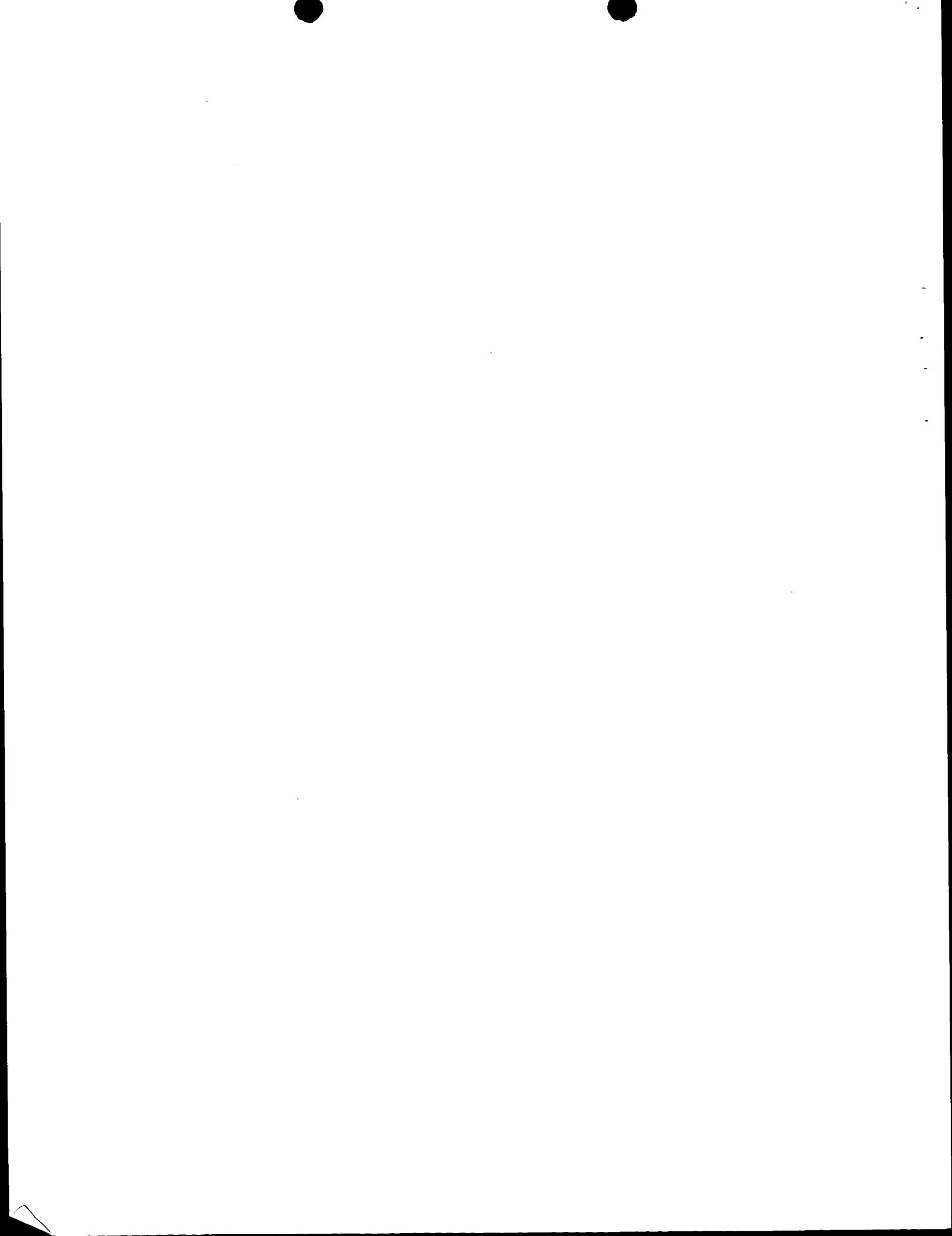
C.I. hood black 2	2 wt%
Glycerin	15
Ethylene glycol	15
Water	remainder
Total	100

(Comparative Example 5)

C.I. acid red 92	2 wt%
Glycerin	5
Ethylene glycol	25
Water	remainder
Total	100

Table 2

		Drying Speed	Clarity / Sharpness	Ink jetting stability
Examples	1	○	○	○
	2	○	○	○
	3	○	○	○
	4	○	○	○
	5	○	○	○
Comparative Example	1	×	×	×
	2	×	×	×
	3	×	×	○
	4	×	○	×
	5	×	×	×



## ⑪公開特許公報 (A) 平3-79678

⑫Int.Cl.<sup>5</sup>C 09 D 11/00  
11/10

識別記号

P S Z  
P T K

庁内整理番号

7038-4 J  
7038-4 J

⑬公開 平成3年(1991)4月 日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭発明の名称 インクジェット記録用水性インク組成物

⑮特 願 平1-215739

⑯出 願 平1(1989)8月22日

⑰発明者 村井修 大阪府泉南郡岬町淡輪3631-20

⑱出願人 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

⑲代理人 弁理士古谷馨

## 明細書

## 1. 発明の名称

インクジェット記録用水性インク組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. 平均粒子径50~300 オングストロームの超微粒子のエマルションを含有することを特徴とするインクジェット記録用水性インク組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明はインクジェット記録用水性インク組成物に関する。

## (従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

インクジェット記録用水性インクにおいては、ノズルにおける目詰まり、にじみ等の問題があった。従来、それらの問題点を解決する試みとして、特定の水溶性溶剤、界面活性剤の使用が提案されてきた(特開昭55-16042号、特開昭55-29546号、特開昭57-137370号各公報)。即ち、インクジェット記録用水性インクは、染

料、高沸点水溶性溶剤(還元剤)、及び水を主成分としており、水溶性溶剤を種々工夫することで染料の乾燥固化に伴う目詰まりが防止された。しかし、高沸点の水溶性溶剤の含有量を増すと、印字後のインク乾燥速度が遅くなり実用的でない。これらの欠点を改良するため、種々の界面活性剤を併用する試みが検討されたが今度は染料が紙内部に浸透しすぎ、にじみやぼけを生じるという欠点があった。

本発明は、速乾性、印字品位(にじみ、輪郭のシート、鮮明性、耐久性)、ノズル吐出安定して優れた性能を発揮するインクジェット記録用水性インク組成物の提供を目的とするものである。

## (課題を解決するための手段)

本発明者らは上記課題を解決すべく観察研究の結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、平均粒子径50~300 オングストロームの超微粒子のエマルションを含有することを特徴とするインクジェット記録用水性

インク組成物に係わるものである。

本発明における超微粒子のエマルションはポリビニル系エマルション、ポリウレタン系エマルション、ポリエステル系エマルション等、いずれであっても良いが、中でもポリビニル系エマルションの製造が容易である。このポリビニル系エマルションは乳化重合法を始めとする公知のいずれの重合法を用いたものでも良いが、インクの耐水性等の面から特に特開昭62-241901号公報に示される転相法を用いて製造するのが好ましい。

ここで転相法とは、塩生成基又はポリアルキレンオキサイド基を有する重合可能な二重結合を有する单量体0.5～60重量%と、それと共に重合し得る重合可能な二重結合を有する单量体99.5～40重量%とを、アルコール系及び／又はケトン系溶剤中で溶液重合を行い均質な共重合体を得、次にこの共重合体に、必要に応じて溶剤を加え塩生成基をイオン化し、続いて水を加えた後アルコール系及び／又はケトン系溶剤を留去

し水相へ転相する方法のことをいう。

この様にして得られた平均粒子径50~300 オングストロームの超微粒子のエマルションは透明乃至半透明のコロイド分散体で、レーザー光照射でチンダル現象が認められる。超微粒子の平均粒子径が50オングストローム未満のエマルションは、親水基を多量に含有しており耐水性が劣る。また超微粒子の平均粒子径が300 オングストロームを越えるエマルションは透膜性が低下するため耐久性に問題が生じる。

このような本発明に用いられる超微粒子のエマルションの固体分濃度は20~30重量%が好ましい。また本発明の水性インク組成物中の超微粒子エマルションの含有量は5~20重量% (固体分) が好ましい。

このような平均粒子径50~300 オングストロームの超微粒子のエマルションの添加により従来の界面活性剤の添加を省くことができ、インクのにじみを改良することができるとともにその透膜性により耐久性、接着性が改善される。

本発明のインク組成物に使用できる染料としては、特に限定されるわけではなく従来から知られている染料である酸性染料、直接染料、堿基性染料、反応性染料が用いられる。具体的には以下の染料が好ましい例として挙げられる。

C.I. ダイレクトブラック 19、22、32、38、51、  
56、71、74、75、77、154

C.1. ダイレクトブルー 1、2、6、15、22、25、  
71、76、78、86、87、90、98、163、  
165、202

C.I. ダイレクトレッド 1、4、9、13、17、20、  
28、31、39、80、81、83、89、225、  
227

#### C. I. ダイレクトオレンジ 26, 29, 62, 102

### C.I. ダイレクトイエロー 1、12、24、26、33

C.I. アッシュドレッド 1、8、13、14、18、26、  
27、35、37、42、52、82、85、87  
89、92、97、106、111、114、115  
134、186、249、254、289

### C. I. アシッドブルー 9、29、45、80、92、249

C.I. アシッドブラック 1, 2, 7, 24, 26, 94  
C.I. アシッドイエロー 17, 23, 38, 42, 44, 79

142

## C.1. フードプラス 2

### C. I. フードイエロ-3、4

### C. I. フードレッド 7、9、14

### C.I. フードブルー 1、2

これらの染料はインク中に1.0~10重量%添  
加されるのが好ましい。

注)

i-BMA: イソブチルメタクリレート  
 MMA: メチルメタクリレート  
 2-EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート  
 St: スチレン  
 BA: プチルアクリレート  
 AA: アクリル酸  
 MAA: メタクリル酸

No.1～3はいずれも軽相法により製造し、中和剤としてトリエチルアミンを使用した。

## 実施例 1

C.I.ダイレクトブラック19	2wt%
グリセリン	5
エチレングリコール	15
超微粒子のエマルションNo.1	10

水	残量
合計	100

上記組成の配合物を加熱混合攪拌し充分溶解した後、1μのフィルターで通過しインクを調整した。尚、エマルションの配合量は固体分で

ある。

得られたインクを用いて市販のインクジェットプリンターにて印字を行い以下の評価を行った。評価用の紙は、サイズ度17秒のPPC用紙、サイズ度16秒のストックフォーム紙を用いた。結果を表2に示す。

## (1) 乾燥速度

印字し、5秒後印字部を指でこすりインクのずれの有無を確認した。

評価基準 ○: 2種の紙とも全くズレが認められない。

×: 2種の紙のいずれかにわずかでもズレが認められる。

## (2) 説明性

印字し、西像のにじみ、濃度ムラを目視で評価した。

評価基準 ○: 2種の紙とも全くにじみ、濃度ムラが認められない。

×: 2種の紙のいずれかにわずかでもにじみ、濃度ムラが認め

られる。

## (3) 噴射安定性

インクをプリンターに充填したまま3ヶ月放置後、再印字して順調に印字できるか否かを評価した。

評価基準 ○: 順調に印字できた。

×: ノズルに詰まりがみられ印字不可能だった。

## 実施例2～5及び比較例1～5

実施例1と同様に下記組成のインク組成物を調整し、同様に評価した。

結果を表2に示す。

## (実施例2)

C.I.ダイレクトブラック19	2wt%
グリセリン	5
エチレングリコール	15
超微粒子のエマルションNo.2	10

水	残量
合計	100

## (実施例3)

C.I.ダイレクトブラック19	2wt%
グリセリン	5
エチレングリコール	15
超微粒子のエマルションNo.3	10
水	残量

合計	100
----	-----

## (実施例4)

C.I.フードブラック2	2wt%
グリセリン	5
エチレングリコール	15
超微粒子のエマルションNo.1	10
水	残量

合計	100
----	-----

## (実施例5)

C.I.アッシュドレッド92	2wt%
グリセリン	5
エチレングリコール	15
超微粒子のエマルションNo.1	10
水	残量

合計	100
----	-----

## (比較例4)

C.I.フードブラック2	2wt%
グリセリン	15
エチレングリコール	15
水	残量

合計	100
----	-----

## (比較例5)

C.I.アッシュドレッド92	2wt%
グリセリン	5
エチレングリコール	25
水	残量

合計	100
----	-----

## (比較例1)

C.I.ダイレクトブラック19	2wt%
グリセリン	5
エチレングリコール	25
水	残量

合計	100
----	-----

## (比較例2)

C.I.ダイレクトブラック19	2wt%
グリセリン	10
エチレングリコール	20
水	残量

合計	100
----	-----

## (比較例3)

C.I.ダイレクトブラック19	2wt%
グリセリン	5
エチレングリコール	15
N-メチル-2-ピロリドン	10
水	残量

合計	100
----	-----

表 2

		乾燥速度	鮮明性	噴射安定性
実 施 例	1	○	○	○
	2	○	○	○
	3	○	○	○
	4	○	○	○
	5	○	○	○
	1	×	×	×
比 較 例	2	×	×	×
	3	×	×	○
	4	×	○	×
	5	×	×	×

出願人代理人 古谷 签